


[Claims]

1. A non-aqueous electrolytic solution for secondary battery comprising a non-aqueous solvent, a lithium compound and a chelate agent, characterized in that said chelating agent is a multidentate chelate agent having two or more nitrogen atoms as electron-donating elements. 

2. The non-aqueous electrolytic solution for secondary battery according to Claim 1, wherein the concentration of said multidentate chelate agent therein is from  $5 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>.

3. The non-aqueous electrolytic solution for secondary battery according to Claim 1 or 2, wherein said multidentate chelate agent is a bidentate or tridentate chelating agent.

4. The non-aqueous electrolytic solution for secondary battery according to Claim 3, wherein said bidentate chelate agent is 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridyl or ethylenediamine.

5. The non-aqueous electrolytic solution for secondary battery according to Claim 3, wherein said tridentate chelate agent is terpyridine or diethylene triamine.

1/7/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04918751

NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 07-211351 [JP 7211351 A]

PUBLISHED: August 11, 1995 (19950811)

INVENTOR(s): ADACHI MOMOE

APPLICANT(s): SONY CORP [000218] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.: 06-022151 [JP 9422151]

FILED: January 20, 1994 (19940120)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve a charge and discharge characteristic, a cycle characteristic and rapidly charging performance of a secondary battery by adding a specific chelate agent to nonaqueous solvent of a nonaqueous electrolyte secondary battery.

CONSTITUTION: A multidentate chelate agent having two or more nitrogen atoms as an electron pair giving element is contained in the concentration of  $5 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> in nonaqueous electrolyte for a secondary battery containing nonaqueous solvent and a lithium compound as electrolyte. A bidentate or tridentate chelate agent is preferable as the multidentate chelate agent, and 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridyl or ethylene diamine can be preferably used as the bidentate chelate agent, and terpyridine or diethylene triamine can be preferably used as the tridentate chelate agent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-211351

(43) 公開日 平成7年(1995)8月11日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	A			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-22151

(22) 出願日 平成6年(1994)1月20日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 足立 百恵

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

## (54) 【発明の名称】 二次電池用非水電解液

## (57) 【要約】

【目的】 非水電解液二次電池の非水溶媒に特定のキレート剤を添加することにより、二次電池の充放電特性、サイクル特性及び急速充電性を向上させる。

【構成】 非水溶媒と、電解質としてリチウム化合物とを含む二次電池用非水電解液に、電子対供与元素として2以上の窒素原子を有する多座配位性キレート剤を  $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  の濃度で含有させる。多座配位性キレート剤としては、2座配位性又は3座配位性キレート剤が好ましく、2座配位性キレート剤としては、1, 10-フェナトロリン、2, 2'-ビピリジル又はエチレンジアミンを好ましく使用でき、3座配位性キレート剤としては、テルピリジン又はジエチレントリアミンを好ましく使用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶媒、リチウム化合物及びキレート剤を含む二次電池用非水電解液において、キレート剤が、電子対供与元素として 2 以上の窒素原子を有する多座配位性キレート剤であることを特徴とする二次電池用非水電解液。

【請求項 2】 非水電解液中の該多座配位性キレート剤の濃度が  $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  である請求項 1 記載の二次電池用非水電解液。

【請求項 3】 該多座配位性キレート剤が、2 座配位性又は 3 座配位性キレート剤である請求項 1 又は 2 記載の二次電池用非水電解液。

【請求項 4】 2 座配位性キレート剤が、1, 10-フェナトロリン、2, 2'-ビピリジル又はエチレンジアミンである請求項 3 記載の二次電池用非水電解液。

【請求項 5】 3 座配位性キレート剤が、テルビリジン又はジエチレントリアミンである請求項 3 記載の二次電池用非水電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム化合物を電解質として含有する二次電池用非水電解液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型 VTR、携帯電話、ラップトップコンピューター等の新しいポータブル電源として、従来の Ni-Cd 二次電池や鉛二次電池に比べ、軽量で高容量且つ高エネルギー密度のリチウム二次電池が特に注目されている。

【0003】 従来より、リチウム二次電池の非水電解液の非水溶媒としては、負荷特性、温度特性、サイクル特性などを考慮して、炭酸プロピレン (PC) や炭酸エチレン (EC) などの高誘電率溶媒と、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの低粘度溶媒との混合溶媒が用いられている。

【0004】 しかしながら、このような混合溶媒を含む非水電解液中では、充電時のリチウム析出反応が負極の全面で均一に生じにくく、また、充電と放電に対応するリチウムの析出反応と溶解反応との間の可逆性も不十分であり、従って、リチウム二次電池の充放電効率、サイクル特性、急速充電性が不十分であった。

【0005】 このため、電極上での充放電反応を円滑化させるために、リチウムイオンに多座配位することのできるキレート剤としてクラウンエーテルを非水電解液中に添加し、それによりリチウムイオンの電解液中の挙動を改善させることが提案されている (日本化学会誌, 1 (1989))。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、クラウンエーテルは人体に対する経口毒性が高く、また、極めて吸湿性が高く取扱い性に欠けるという問題があった。また、製造コストも高いという問題があった。

【0007】 本発明は以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、低コストで安全性にも優れたキレート剤を、二次電池用非水電解液に添加することにより、その電解液を使用した二次電池の充放電効率、サイクル特性、急速充電性を向上させることを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、非水電解液二次電池の非水電解液に添加するキレート剤として、電子対供与性元素として 2 以上の窒素原子を有する多座配位性キレート剤を使用することにより上述の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】 即ち、本発明は、非水溶媒、リチウム化合物及びキレート剤を含む二次電池用非水電解液において、キレート剤が、電子対供与元素として 2 以上の窒素原子を有する多座配位性キレート剤であることを特徴とする二次電池用非水電解液を提供する。

【0010】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】 本発明の二次電池用非水電解液において、非水電解液に含有させるキレート剤として、リチウムイオンに電子対を供与することにより配位する電子対供与原子として窒素原子を含む多座配位性キレート剤を使用する。このような電子対供与元素が窒素原子である多座配位性キレート剤 (以下、窒素原子含有多座配位性キレート剤と称する) を非水電解液に含有させることにより、その非水電解液を使用する二次電池の充放電効率、サイクル特性、急速充電性を向上させることができる。

【0012】 本発明において使用する窒素含有多座配位性キレート剤は、電子対供与原子としての窒素原子を 2 以上含むものであるが、その窒素原子数が多すぎるとキレート剤の分子量が増大して非水電解液の粘度が上昇する傾向がある。従って、窒素原子含有多座配位性キレート剤としては、窒素原子を 2 個又は 3 個含有する 2 座配位性又は 3 座配位性キレート剤が好ましい。このような、窒素原子含有 2 座配位性キレート剤としては、好ましくは、1, 10-フェナトロリン、2, 2'-ビピリジル、エチレンジアミンなどを例示することができる。また、窒素原子含有 3 座配位性キレート剤としては、好ましくは、テルビリジン、ジエチレントリアミンなどを例示することができる。これらの窒素原子含有多座配位性キレート剤は、一般にクラウンエーテルに比べ毒性が低く、また、取扱い性も容易であり、製造コストも低いという利点がある。

【0013】 ここで、窒素原子含有多座配位性キレート剤の非水電解液中での濃度は、低すぎると添加した効果が十分でなく、高すぎると非水電解質の粘度が高くなり

た。また、二次電池用非水電解液として、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とを体積比 1:1 で混合した非水混合溶媒に、電解質として  $\text{LiPF}_6$  を  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の濃度となるように溶解させ、更に、窒素原子含有多座配位性キレート剤として 1, 10-フェナントロリンを  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  の濃度となるように溶解させたものを使用した。

【0026】得られたテストセルの充放電効率とサイクル特性とを以下に示すように評価した。

【0027】まず、 $23^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \text{ mA}$  定電流で 4 時間充電して銅箔の作用極 2 にリチウムを析出させ、次いで、析出したリチウムを  $0.5 \text{ mA}$  定電流で放電し溶解させた。このサイクルを繰り返し、そのサイクル毎の充放電効率を調べた。その結果を図 2 に示す。なお、充放電効率は、リチウムの析出に要した電流量に対する当該サイクル時のリチウムの溶解に要した電流量の比率

(%) を示している。この場合、充放電効率としてはその数値が 100% に近い程望ましく、また、サイクル特性としては、サイクルを繰り返しても充放電効率が低下しないことが望ましい。

#### 【0028】比較例 1

窒素原子含有多座配位性キレート剤を使用しない以外は、実施例 1 と同様にテストセルを作製し、充放電効率とサイクル特性とを評価した。その結果を図 2 に示す。

【0029】図 2 の結果によれば、充放電サイクルの初期段階、即ち、10~20 サイクルまでは、比較例 1 の方がやや高い充放電効率を示している。これは、サイクル初期の充放電が、作用極 2 の銅箔の表面状態の影響を受けるためである。従って、充放電のサイクルの初期段階における実施例 1 のテストセルと比較例 1 のテストセルとの間に本質的な相違はないと考えられる。しかし、サイクル特性が比較的安定する 10~20 サイクル以後では、窒素原子含有多座配位性キレート剤として 1, 10-フェナントロリンを添加した本発明の二次電池用非水電解液を使用する実施例 1 のテストセルが、比較例 1 のテストセルに比べ充放電効率もサイクル特性も優れていたことがわかる。

#### 【0030】実施例 2

1, 10-フェナントロリンに代えて 2, 2'-ビピリジルを使用する以外は実施例 1 と同様にテストセルを作

製し、充放電効率とサイクル特性とを評価した。その結果を図 3 に示す。

#### 【0031】比較例 2

比較例 1 の操作を繰り返すことにより新たに比較のためのテストセルを作製し、充放電効率とサイクル特性とを評価した。その結果を図 3 に示す。

【0032】図 3 から明らかなように、サイクル特性が比較的安定する 10 サイクル以後では、窒素原子含有多座配位性キレート剤として 2, 2'-ビピリジルが添加された非水電解液を使用した実施例 2 のテストセルは、比較例 2 のテストセルに比べ充放電効率もサイクル特性も優れていたことがわかる。

#### 【0033】実施例 3 及び比較例 3

実施例 1 及び比較例 1 と同様のテストセルをそれぞれ作製し、これらのテストセルについて、 $23^\circ\text{C}$ 、 $4.0 \text{ mA}$  定電流で 0.5 時間急速充電して銅箔の作用極 2 にリチウムを析出させ、ついで  $0.5 \text{ mA}$  定電流で放電させて析出したリチウムを溶解させた。このサイクルを繰り返し、そのサイクル毎の急速充電時の充放電効率を調べた。その結果を図 4 に示す。

【0034】図 4 から明らかなように、窒素原子含有多座配位性キレート剤として 1, 10-フェナントロリンを添加した本発明の二次電池用非水電解液を使用した実施例 3 のテストセルは、比較例 3 のテストセルに比べ急速充電時の充放電効率もサイクル特性も優れていたことがわかる。

#### 【0035】実施例 4~6 及び比較例 4

1, 10-フェナントロリンを表 1 に示す濃度で添加する以外は実施例 1 と同様にテストセルを作製した。これらのテストセルの充放電効率とサイクル特性とを実施例 1 と同様に評価し、1~100 サイクルと 50~100 サイクルのそれぞれの平均充放電効率を求めた。その結果を表 1 に示す。なお、このように後半のサイクル特性を別途求めた理由は、図 2 の結果について既に説明したように、初期のサイクル特性、特に 10~20 サイクルまでのサイクル特性は、銅箔からなる作用極 2 の表面状態にある程度依存するが、それ以降のサイクルではその影響をほぼ排除できるからである。

#### 【0036】

#### 【表 1】

	1, 10-フェナントロリン の濃度 [ $\text{mol/dm}^3$ ]	平均充放電効率 (%)	
		1-100 サイクル	50-100 サイクル
実施例 4	$1 \times 10^{-3}$	89.48	90.12
5	$2 \times 10^{-2}$	90.00	91.45
6	$5 \times 10^{-2}$	89.37	90.05
比較例 4	0	89.02	89.08

表 1 から、本発明の二次電池用非水電解液を使用したテストセルは、窒素原子含有多座配位性キレート剤の濃度を少なくとも  $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  の範囲で変化させても、比較例に比べ優れた充放電特性を示していることがわかる。

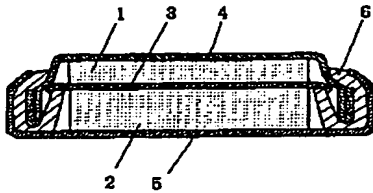
【0037】

【発明の効果】本発明の二次電池用非水電解液を、非水二次電池の電解液として使用すれば、その二次電池の充放電効率、サイクル特性、急速充電性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例及び比較例で作製したテストセルの断面図である。

【図 1】



【図 2】実施例 1 及び比較例 1 のテストセルの充放電特性図である。

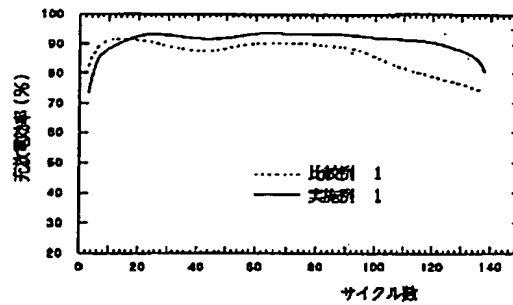
【図 3】実施例 2 及び比較例 2 のテストセルの充放電特性図である。

【図 4】実施例 3 及び比較例 3 のテストセルの充放電特性図である。

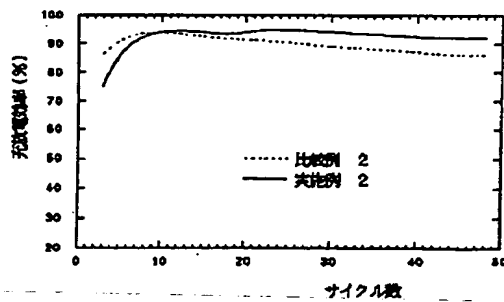
【符号の説明】

- 1 リチウム金属対極
- 2 作用極
- 3 セパレーター
- 4 上缶
- 5 下缶
- 6 封口ガasket

【図 2】



【図 3】



【図 4】

